

FOTOCONDUCCIÓN EN POLIPIRROL SINTETIZADO POR PLASMA

M.A. Enríquez^{1,2}, E. Colín^{1,2}, M.G. Olayo¹, G.J. Cruz^{1*}, M. Romero²,
J. Morales³, R. Olayo³

¹Departamento de Síntesis y Caracterización, ININ, Apdo. Postal 18-1027, México, D.F., CP. 11801.

*gcc@nuclear.inin.mx

²División de Estudios de Posgrado, UAM-A. Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, C.P. 02200, México, D.F. México

³Departamento de Física, UAM-I, Apdo. Postal 55-534, Iztapalapa, México, D.F.

Resumen

Los polímeros conjugados pueden presentar propiedades fotoeléctricas debido a la presencia de enlaces dobles alternados que permiten el movimiento de electrones o por la adición de iones a su estructura. Entre los polímeros con propiedades eléctricas sensibles a la emisión/absorción de luz se encuentran el polipirrol, politiofeno, poli (p-fenileno-vinileno), poli (p-fenileno), poliacetileno, etc. En este trabajo se estudia la fotoconducción en polipirrol (PPy) y polipirrol dopado con yodo (PPy/I), polímeros cuya estructura aromática depende de la intensidad del campo eléctrico aplicado durante la síntesis por plasma. La potencia del sistema varió de 10, 24, 40, 60, 80 y 100 W. La conductividad eléctrica se calculó por medio de la resistencia de los polímeros en un arreglo de placas paralelas. La resistencia se midió a diferentes voltajes, entre 10 a 250 V, con y sin luz incidente a diferentes temperaturas. Los resultados indican que PPy absorbe en el intervalo de 300 a 400 nm que se relaciona con la transición de π - π^* de los anillos aromáticos. En PPy/I existe un desplazamiento de 100 nm debido a la influencia del yodo.

Introducción

La luminiscencia es el proceso mediante el cual una sustancia absorbe energía y después la emite espontáneamente en forma de radiación visible. En este proceso se necesita alguna forma de energía incidente que excite a los electrones del material a orbitales de mayor energía; para que cuando regresen a sus niveles anteriores, emitan la energía absorbida en forma de fotones [1,2]. La energía incidente puede ser de diferente tipo, mecánica, térmica, electromagnética, etc., aunque no todas inciden tan directamente en los electrones como la electromagnética a altas frecuencias.

Se ha reportado que algunas películas, aún del orden de nanómetros, preparadas con polímeros conjugados son excelentes materiales luminiscentes [3]. Un ejemplo de este tipo de polímeros son los heterocíclicos como pirrol y tiofeno [4-7]. Otros polímeros conjugados como poli(p-fenileno), poliacetileno y sus derivados pueden tener mecanismos fotosensibles en el transporte de cargas eléctricas [1-3]. Las propiedades eléctricas de estos materiales se incrementan debido a la presencia de enlaces dobles alternados que permiten el movimiento de electrones o por la adición de pequeñas cantidades de compuestos fácilmente ionizables a su estructura [6, 7].

Una técnica para la preparación de películas delgadas es por medio de polimerización por plasma, proceso que inicia en fase gaseosa con la producción de iones y radicales libres y terminan en fase sólida sobre las superficies más cercanas con la formación del polímero. En estas polimerizaciones la energía de las partículas en el plasma puede romper las moléculas que participan en la reacción para dar lugar a nuevos enlaces y formar los polímeros. Al ser todos los enlaces de los monómeros susceptibles de romperse, las propiedades de los materiales finales, respecto de los polímeros tradicionales, pueden ser diferentes [5-8].

Muchos monómeros conjugados pueden ser polimerizados por plasma con el objetivo de obtener superficies fotosensibles. Por eso, los polímeros que emiten luz han sido muy estudiados durante los últimos años. Los polímeros aromáticos o heterocíclicos generalmente absorben luz en longitudes de onda de 300 a 500 nm debido a las transiciones $\pi-\pi^*$ de los anillos aromáticos [5,9]. En este trabajo se estudia la fotoconducción en polipirrol (PPy) y polipirrol dopado con yodo (PPy/I); los cuales tienen potencial de absorción/emisión de luz debido a su estructura heterocíclica conjugada.

Metodología

La polimerización por plasma se realizó dentro de un reactor tubular que consiste en una cámara de vidrio de 1500 cm³ con bridas y electrodos de acero inoxidable. Ambos, bridas y electrodos son conectados a un generador de radio frecuencia a 13.5 Mhz. Los monómeros, dopantes o cualquier otro compuesto químico que se quiera agregar a la reacción se inyectan separadamente en fase gaseosa al sistema. Las síntesis de los polímeros se desarrollaron a 10⁻¹ mBar, 180 min y potencias de 10, 25, 40, 60, 80 y 100 W. Los polímeros obtenidos se caracterizaron por espectroscopia ultravioleta y conductividad eléctrica.

Resultados y Discusión

Espectroscopia UV-Vis

Los polímeros fueron caracterizados en un espectrómetro Perkin Elmer UV/vis Lambda 10, en un intervalo de 800 a 200 nm. El análisis se realizó sobre las películas poliméricas. Las Figuras 1(a) y 1(b) muestran la evolución de la absorción ultravioleta como función de la longitud de onda en PPy y PPy/I, respectivamente.

El espectro de UV-visible del PPy se muestra en la Fig. 1(a). El PPy absorbe luz en un intervalo de longitud de onda de 293 a 422 nm [9], esta absorción está relacionada con las transiciones $\pi-\pi^*$ en el sistema conjugado del anillo heterocíclico. Cuando el PPy es dopado con yodo (Fig. 1(b)), se presenta un desplazamiento en las bandas de absorción de aproximadamente 100 nm. Esto puede deberse a dislocaciones originadas por el yodo en las nubes electrónicas de las cadenas que promueven la transferencia de cargas entre orbitales [10]. Estos resultados indican que los polímeros conservan fundamentalmente la estructura heterocíclica.

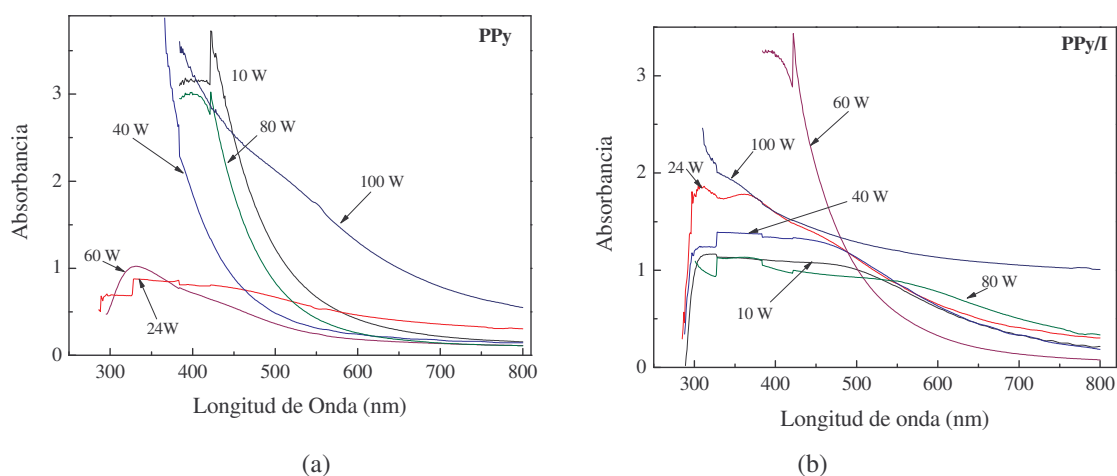


Figura 1 - Espectros de absorción de UV-visible de PPy y PPy/I.

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica se calculó midiendo la resistencia de los polímeros por medio de un arreglo de placas paralelas con la muestra en el centro. La resistencia se midió a diferentes voltajes, entre 10 y 250 V. Se aplicó un haz de luz visible sobre el arreglo experimental por un minuto. Las Figuras 2(a) y 2(b) muestran la conductividad eléctrica de PPy y PPy/I a 24 W como función de la temperatura.

El PPy muestra una conductividad eléctrica de 10^{-13} a 10^{-12} S/cm con y sin luz respectivamente. A 10 V la conductividad se incrementa cuando la temperatura aumenta y mantiene aproximadamente un diferencia de orden de magnitud entre el estímulo con luz y sin el. Cuando el voltaje se incrementa, se puede ver una pequeña diferencia entre 25 y 35 C sin cambios importantes en el resto del intervalo de temperatura medido.

En PPy/I la respuesta de la conductividad al estímulo de luz bajo las mismas condiciones que PPy es diferente, ver Fig. 2(b). Cuando el polipirrol es dopado, la conductividad eléctrica aumenta dos órdenes de magnitud. En PPy/I, con 10 V de potencial, la conductividad a 45 C es de 4×10^{-11} S/cm y se reduce aproximadamente un orden de magnitud al llegar a 100 C. Sin embargo, a 250 V, a la misma temperatura, la conductividad es aproximadamente una orden de magnitud mayor. En el intervalo de temperatura entre 45 y 60 C la conductividad con y sin luz es prácticamente igual. Después de los 60 C hasta los 95 C se encuentran pequeñas diferencias que no llegan a ser de un orden de magnitud. Los resultados sugieren que el yodo aporta estabilidad al sistema π -conjugado del anillo heterocíclico.

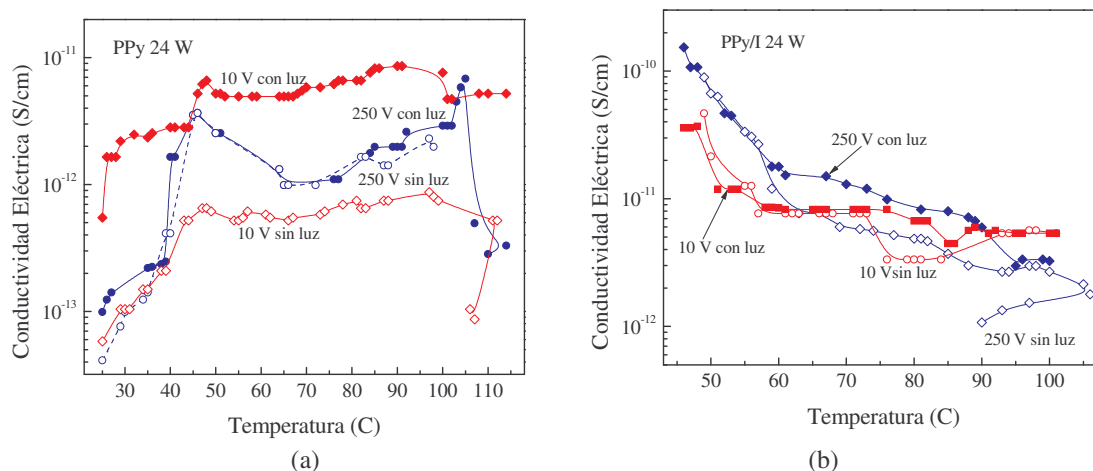


Figura 2 - Conductividad Eléctrica como función de la temperatura de PPy y PPy/I.

Conclusiones

La conductividad eléctrica de PPy y PPy/I es función de la temperatura, del campo eléctrico aplicado y de la frecuencia de la luz incidente. En las mismas condiciones la conductividad de PPy/I es hasta 2 órdenes de magnitud mayor, pero en PPy la conductividad es mucho más fotosensible, ya que sus valores cambian hasta en 1 orden de magnitud. En el estudio de UV-visible, el PPy absorbió en el intervalo de 300 a 400 nm que se relaciona con la transición de π - π^* de los anillos aromáticos. En PPy/I existe un desplazamiento de 100 nm, posiblemente por la influencia del yodo.

Referencias

- 1.- B. M. Medina, Memoria de Tesis Doctoral, Instituto de Ciencia Molecular, Valencia, España (2004).
- 2.- M. Granström, Polym. Adv. Technol., (1997), Vol. 8, 424-430.
- 3.- O. C. Toribio, Revista Iberoamericana de Polímeros, España (2003), Vol. (4).
- 4.- V. Saxena; V. S. Shirodkar, Journal of Applied Polymer Science, (2000), Vol.77, 1051-1055.
- 5.- G. J. Cruz; J. Morales; R. Olayo, Thin Solid Films, (1999), No. 342, 119-126.
- 6.- R. C. Cabriaes; V. González, Revista de Ingenierías, México (2004), Vol. VII, No. 24, 6-11.
- 7.- R. C. Cabriaes, Revista de Ingenierías, México (2004), Vol. VII, No. 23, 12-23.
- 8.- K. Hosono; I. Matsubara; N. Murayama; W. Shin; N. Izu, Materials Letter, (2004), Vol. 58, 1371-1374.
- 9.- D. Y. Kim; H. N. Cho; C. Y. Kim, Progress in Polymer Science, (2000), Vol. 25, 1089-1139.
- 10.- S. Kan; J. Zhang; X. Liu; F. Shen; Y. J. Shen, Synthetic Metals, (2003), Vol. 135-1356, 253-254.